⑫公開特許公報(A)

昭63-280707

⑤Int Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和63年(1988)11月17日

C 08 F 10/06 4/64 MFG 101 8319-4J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

匈発明の名称

プロペンの単独重合体および共重合体をチーグラーーナッタ触媒系 を用いて製造する方法

②特 願 昭63-98495

ay & alia

塑出 願 昭63(1988) 4月22日

優先権主張

図1987年4月25日図西ドイツ(DE)図P 3713943.6

@発 明 者

ユルゲン、ケルト

ドイツ連邦共和国、6719、カールスベルク、ヴァッテンハ イマー、シユトラーセ、15

の出願 人

ビーエーエスエフ ア

ドイツ連邦共和国、6700、ルードウイツヒスハーフェン、 カール・ボツシユ・ストラーセ、38

クチエンゲゼルシヤフ

۲

20代 理 人 弁理士 田代 烝治

最終頁に続く

明细哲

! 発明の名称

プロペンの単独 重合体 および共 重合体 をチーグラー・ナック 触媒系を用いて 製造する方法

- 2 特許請求の範囲
 - プロベンの単独低合体ならびに他のC。~
 C · · · α · モノオレフィンの従属量を育するプロベンの共項合体を、1つの単位体ないしは複数の単位体を20~160℃の温度および1~100パールの圧力で、
 - (1) 微粒状成形珪酸ゲルを括礎としかつチ タンとともにマグネシウム、塩素およびペン ソールカルボン酸誘導体を含むするチタン成 分、

(2)式:

Al Ra

[| | | | | | | | |

R は 8 個以下の炭光原子を打するアルキル なを表わす] で示されるアルミニウム成分、 および (3) 式:

RA Si(OR*) 4-1

〔式中、

R 1は飽和-脂肪族および/または芳香族の 性質の 1 6 個以下の炭素原子を有する炭化水 素基を扱わし、

R *は15個以下の炭素原子を有するアルキル族を表わし、

nは0~3の数を表わす〕で示されるシラン成分(但し、チタン成分(1)からのチタン: アルミニウム成分(2)からのアルミニウムの原子比は1:10~1:800でありかつアルミニウム成分(2):シラン成分(3)のモル比は1:0.03~1:0.8であるものとする)からなるチーグラー・ナッタ触媒系を用いて頂合させることによって製造する方法において、登当たり

(1.1) 第1工程で(1)担体材料を、(1a)1~1000μmの粒径、0.3~3 cm³/g の孔原串および100~1000 m²/g の表面

積を行しかつ式:SiO,aAlaO。[式中、aは0~2の範囲内の数を扱わす]を有する微粒状珪酸ゲル、(lb) 式:MgR*R*[式中、R*およびR*はCa~Cao-アルキル括を扱わす]で示されるマグネシウム有機化合物および(lc) 式:ClZ[式中、ZはClまたはIIを扱わす]で示されるがス状塩素化剤から、まず

(1.1.1)第1の副工程で微粒状珪酸ゲル(1a) およびマグネシウム有機化合物(1b) を被状の不活性炭化水紫中で絶えず混合しながら窒温で一緒にし、その際風的に珪酸ゲル(1a) の珪素 1 0 モル部に対してマグネシウム有機化合物(1b) 1~10モル部を使用し、かつ一緒にしたものを20~140℃の範囲内の温度で0.5~5時間保持し、次に(1.1.2)第2の副工程でガス状塩素化剤(1c)を絶えず混合しながら-20~+80℃の範囲内の温度で第1の副工程で得られたものの中に導入し、その際量的にマグネシウム

モル部に対してアルカノール(I)1~5モル部を使用し、かつ一緒にしたものを20~140℃の範囲内の温度で0.5~5時間保持し、引続き

(1.2.2)第2の副工程で四塩化チタン(Ⅲ)を第1の副工程で生じる反応配合物中に絶えず混合しながら室温で導入し、その際低的に但体材料(1)のマグネシウム1モル部に対して四塩化チタン(Ⅲ)2~20モル部を使用し、かつ一緒にしたものを10~150℃の範囲内の温度に0.5~5時間保持し、この場合生じる固体相の中間生成物を液相の分離下に単離し、

但し、少なくとも副工程(1.2.1)~(1.2.2)の経過中にフタル酸誘導体(N)を導入し、その際量的に担体材料(1)のマグネシウム」モル部に対してフタル酸誘導体(N)0.01~1モル部を使用するようにして製造し、次に

(1.3) 第3工程で第2工程により得られた

有機化合物 (1b) 1 モル部に対して塩素化剤 (1c) 2~4 0 モル部を使用し、全部を前記 範囲内の温度で 0.5~5時間放置し、この場合生じる関体相の生成物、すなわち担体材料 (1)を被相の分離下に単離するようにして 製造し、その上、

(1.2) 第2工程で固体相の中間生成物を、(1)第1工程で得られた担体材料、(1)C ~ C 。- アルカノール、(11)四塩化チタンおよび(N)式:

$$C_{CO-X}$$

[式中、 X および Y は共通に酸素原子を扱わすか、または X ならびに Y は塩素原子または C ₁~ C ₁。-アルコキシ話を扱わす] で示されるフタル酸誘導体から、まず

(1.2.1) 第1の副工程で担体材料(1) およびアルカノール(I)を液状の不活性炭化水 索中で絶えず混合しながら室温で一緒にし、 その際景的に担体材料(I)のマグネシウム 1

団体相の中間生成物を100~150℃の範囲内の温度で0.2~5時間で四塩化チタンまたは四塩化チタンとエチルベンソールとの混合物(但し、エチルベンソールの重型分は四塩化チタンに対して少なくとも10%である)を用いて1工程もしくは数工程でまたは連続的に抽出し、その際価的に第2工程で得られた固体相の中間生成物10重量部に対して全部で抽出剤10~1000重量部を使用し、及後に

(1.4) 第4工程で第3工程により生成された間体相の生成物を、炭化水素が実際に四塩化チタンをもはや吸収しなくなるまで液状の不活性炭化水楽で洗浄し、こうしてチタン成分を得ることにより、得られるものをチタン成分(1)として使用することを特徴とする、プロペンの単独重合体および共重合体をチーグラー-ナッタ触媒系を用いて製造する方法。

2. シラン成分(3)が式:

RA Si(OR*) ...

[式中、

R 'はフェニル技またはC .~C .-アルキルフェニル技を扱わし、

.. .

R *は4個以下の炭素原子を有するアルキル基を扱わし、

nは1または2の数を扱わす]で示される ものであるような触媒系を使用する、請求項 ! 記載の方法。

3. シラン成分(3)が式:

R Si(OR") . . .

[武中、

R *はメチル-フェニル指またはエチル-フェニル指を表わし、

R *はメチル括またはエチル抗を炎わし、 nは1または2の数を変わす]で示される ものであるような触媒系を使用する、請求項 2 記載の方法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、プロペンの単独重合体ならびに他

R*は15個以下、特に8個以下、殊に4個以下の炭素原子を有するアルキル落を扱わし、
nは0~3、特に0~2、殊に1の数を表わ
す]で示されるシラン成分(但し、チタン成分
(1)からのチタン:アルミニウム成分(2)から
のアルミニウムの原子比は1:10~1:80
0、殊に1:20~1:200でありかつアル
ミニウム成分(2):シラン成分(3)のモル比は
1:0.03~1:0.8、殊に1:0.05~
1:0.5であるものとする)からなるチーグラーナッタ触媒系を用いて頂合、殊に乾燥相重
合させることによって製造する方法に関する。
従来の技術

この種の形合法は、公知であり:その比較可能な別の方法に対する特殊性は、触媒系を特別に形成させることにあり、この場合当面の場合の原型としては、欧州特許出願公開第0014 523号明細許、同第0045977号明細書、同第0171200号明細書および同第019 の C 1~ C 11 、 然に C 1~ C 0 - α - モ / オレフィンの従 M 記を 打する プロペンの 共 担合体を、 1 つの 単 爪体 ない しは 複数 の 単 爪体を 2 0 ~ 1 6 0 ℃、 殊に 5 0 ~ 1 2 0 ℃の 温度 および 1 ~ 1 0 0 パール、 殊に 2 0 ~ 7 0 パールの圧力で、 (1) 微粒状 成 形 珪酸 ゲルを 落礎 としかつ チタンとともにマグネシウム、 塩素 およびペンソールカルボン酸 誘導体を含 行する チタン成分、 (2) 式:

AI R.

〔式中、

R は 8 個以下、殊に 4 個以下の炭素原子を存するアルキル基を扱わす] で示されるアルミニウム成分、および

(3) 式:

R1 Si(OR*) 4- m

[武中、

R 'は飽和-脂肪族および/または芳香族の性質の 1 6 個以下、特に 1 0 個以下の炭素原子を 行する炭化水素 若を表わし、

6 0 9 号明細波および同第 2 1 0 1 6 1 1 号明 細掛から公知の方法を挙げることができる。

触媒系を特別に形成させることは、特定の目的を速成させるために、例えば次のように行なわれる:

触媒系は、容易に製造可能でなければならず、かけたきなだけたきいアクチャとしなり分を合
有させるために低合体の系は、例えば単一のなければならない。更には微粒子分のは少およびが大きないでは微粒子がいる。ないでは、のでは、できる体がのが、できる。

. 数多くの前記目的は、公知技術水準によれば、 係めて費用のかかる方法を用いてのみ速成する ことができるか、または別の目的を軽視する場 合に速成することができる。

すなわち、例えば欧州特許出願公開第004 5 9 7 7 号明細許には、"活性" MgCl。、TiCl。 およびフタル酸誘導体からなる 1 つの触媒系が 記載されている。しかし、成形担体材料として の建酸ゲルを用いた場合には、触媒系の生産性 は、あまり満足なものではなく;また、重合体 の塩素含量は、比較的高い。

欧州特許出願公開第 0 0 1 4 5 2 3 号明細表 および同第 0 1 7 1 2 0 0 号明細費 ならびに英 国特許第 2 1 0 1 6 0 9 号明細費 および同第 2 1 0 1 6 1 1 号明細費には、チタン成分が同体の無機酸化物を有機マグネシウム化合物、ルイス 塩蒸および四塩化チタンで処理することによって得られる触媒系が記載されており、この場合には、付加的に四塩化チタンではないハロゲン 化剤および/または硼楽、アルミニウム、珪素

得ることである。

課題を解決するための手段

課された課題は、定義された方法で(1a)一定の微粒状珪酸ゲル、(1b)一定のマグネシウム有機化合物および(1c)一定のガス状塩素化剤から得られたものである(1)特別の担体材料、ならびに(Ⅱ)一定のアルカノール、(Ⅲ)四塩化チタンならびに(Ⅳ)特別に選択されたフタル酸誘導体から特殊な方法で得られたチタン成分(1)を含有する触媒系で解決することができることが見い出された。

それに応じて、本発明の対象は、プロペンの 単独頂合体ならびに他の C。~ C。- α - モノオレフィンの従属限を存するプロペンの共重合体を、1つの単微体ないしは複数の単原体を20~160℃、殊に50~12 0での温度および1~100パール、殊に20 ~ 70パールの圧力で、

(1) 微粒状成形珪酸ゲルを基礎としかつチタンとともにマグネシウム、塩素およびベンソー

もしくは錫の金属の有機化合物または三ハロゲン化硼器またはハロゲン原子含有硼素を使用しなければならない。 費用がかかり時間もかかる製造法にも拘らず、相応する触媒系の生産性は、不満足なものである。

欧州特許山額公開第0195497号明細事には、チタン成分がSiO。を有機Mg-化合物、アルコール、ルイス塩糕およびTICI。で処理することによって得られる触媒系が記載されている。この触媒系の場合にも生産性は僅かである。

従って、公知方法は、望みが未解決のままであり、殊にこのことは、同時に高いアイソタクチシティおよび良好な形態の際に重合体の良好な生産性および僅かな塩素含剤に関連する。

発明が解決しようとする課題

本発明の課題は、すなわち公知技術の方法に 比して良好な生産性で同時に僅かな塩素含量、 高いアイソタクチシティおよび良好な形態を有 する重合体を生じることができるチタン成分を

ルカルボン酸誘導体を含有するチタン成分、 (2) 式:

Al R.

[式中、

R は 8 個以下、殊に 4 個以下の炭素原子を有するアルキル抹を表わす] で示されるアルミニウム成分、および

(3)式:

RL Si(OR*) . . .

〔式中、

R'は飽和-脂肪族および/または芳香族の性 質の16個以下、特に10個以下の炭素原子を 有する炭化水素基を表わし、

R*は15個以下、特に8例以下、殊に4個 以下の炭素原子を有するアルキルなを扱わし、

nは0~3、特に0~2、殊に1の数を扱わす]で示されるシラン成分(但し、チタン成分(1)からのチタン:アルミニウム成分(2)からのアルミニウムの原子比は1:10~1:800、殊に1:20~1:200でありかつアル

ミニウム成分(2): シラン成分(3)のモル比は 1:0.03~1:0.8、殊に1:0.05~ 1:0.5であるものとする)からなるチーグラ ー・ナッタ触媒系を用いて重合、殊に乾燥相重 合きせることによって製造する方法である。

a) 18 45-8

本発明による方法は、差当たり
(1.1) 第1工程で(1)担体材料を、(1a)1~
1000μα、殊に10~400μπの粒径、
0.3~3 cm²/g、殊に1~2.5 cm²/g の孔
隙率および100~1000 m²/g、殊に20
0~400 m²/g の表面積を有しかつ式:Si
O .. aA1 20。[式中、aは0~2の範囲内、殊
に0~0.5の数を扱わす]を有する微粒状珪
酸ゲル、(1b) 式:MgR²R¹[式中、R²およびR²はC 2~C 10-、特にC 2~C 0-アルキル括
を扱わす]で示されるマグネシウム有機化合物
および(1c) 式:C1Z [式中、ZはC 1また
はH、特にHを扱わす]で示されるガス状塩素

(1.1.1) 第1の副工程で微粒状珪酸ゲル (1

化剤から、まず

(1.2) 第2工程で固体相中間生成物を、(1) 第1工程で得られた担体材料、(I) C。~ C。-アルカノール、殊にエタノール、(II) 四塩化チタンおよび(IV)式:

[式中、 X および Y は共通に酸素原子を表わすか、または X ならびに Y は塩素原子または C 。 ~ C 。 ~ C 。 ~ アルコキシ茲、殊にブトキシ茲を扱わす] で示されるフタル酸誘導体から、まず

(1.2.1) 第1の副工程で担体材料(1)およびアルカノール(I)を被状の不活性炭化水素、殊にアルカン中で絶えず混合しながら窒息で一緒にし、その際質的に担体材料(1)のマグネシウムしモル邸に対してアルカノール(I)1~5 モル邸、殊に2.5~3.5 モル部を使用し、かつ一緒にしたものを20~140℃の範囲内、殊に70~90℃の温度で0.5~5時間、殊に1~2時間保持し、引続き

a) およびマグネシウム有機化合物(1b) を被状の不活性炭化水素、殊にアルカン中で絶えず混合しながら室温で一緒にし、その際型的に珪酸ゲル(1a) の珪素10モル部に対してマグネシウム有機化合物(1b) 1~10モル部、殊に1.5~4モル部を使用し、かつ一緒にしたものを20~140℃の範囲内、殊に60~90℃の温度で0.5~5時間、殊に1~2時間保持し、次に

(1.1.2) 第2の副工程でガス状塩素化剤(Ic)を絶えず混合しながら-20~+80℃の稲間内、殊に0~+20℃の温度で第1の副工程で得られたものに導入し、その際量的にマグネシウム有機化合物(Ib)1モル部に対して塩紫化剤(Ic)2~40モル部、殊に10~20モル部を使用し、全部を前配範囲内の温度で0.5~5時間、0.5~1時間放躍し、この場合生じる固体相生成物、すなわち担体材料(I)を被相の分離下に単離するようにして製造し、その上、

(1.2.2)第2の副工程で四塩化チタン(皿)を第1の副工程で生じる反応混合物中に絶えず混合しながら窒温で導入し、その際量的に担体材料(I)のマグネシウム1モル部に対して四塩化チタン(皿)2~20モル部、殊に4~8モル部を使用し、かつ一緒にしたものを10~150℃の延囲内、殊に90~120℃の温度に0.5~5時間、殊に1~2時間保持し、この場合生じる固体相の中間生成物を液相の分離下に単離し、

但し、少なくとも副工程(1.2.1)~(1.2.2)の経過中にフタル酸誘導体(N)を導入し、その際量的に担体材料(1)のマグネシウム1モル部に対してフタル酸誘導体(N)0.01~1モル部、特に0.1~0.4モル部、殊に0.25~0.30モル部を使用するようにして製造し、次に

(1.3) 第3工程で第2工程により得られた固体相の中間生成物を100~150℃の範囲内、殊に115~135℃の温度で0.2~5時間、

殊に1.5~3時間で四塩化チタンまたは四塩化チタンとエチルベンソールとの配合物(但し、エチルベンソールの重型分は四塩化チタンに対して少なくとも10重型%、殊に少なくとも20重型%である)を用いて1工程もしくは数工程でまたは連続的に抽出し、その際限的に第2工程で得られた固体相の中間生成物10重量部に対して全部で抽出剤10~1000重量部、特に20~800重量部、殊に150~300重量部を使用し、最後に

6 4 42 4

(1.4) 第4工程で第3工程により生成された 固体相の生成物を、炭化水素が実際に四塩化チ タンをもはや吸収しなくなるまで液状の不活性 炭化水素、殊にアルカンで洗浄し、こうしてチ タン成分(1)を得ることにより、得られるもの をチタン成分(1)として使用することを特徴と する。

本発明による方法は、シラン成分(3)が式: RA Si(OR*).--n

〔式中、

ことについての詳細な記載は、消費することに する。

また、本発明よる方法の場合、重合体の分子 置を、関連せる常法によって、例えば殊に水素 のような調整剤を用いて制御することができる ことは、完璧を期するために述べることができる。

このことが新規触媒系の物質の側に関連する ことは、詳細には次のように述べることができ る:

(1) チタン成分を製造するために使用すべき 小部分の注酸ゲル(1a) は、一般にアルミノ 珪酸塩または殊に二酸化珪紫であり:低要な ことは、それが必要とされる性質を有するこ とにある。所定の摘要に相応して市場で入手 することができる、退体材料に関連せる常用 の珪酸ゲルが十分に好適であることが判明し た。

同時に使用すべきマグネシウム有機化合物 (lb) は、例えばジブチルマグネシウム、ジ R 'はフェニル抜またはC,~C,-アルキルフェニル技、特にメチル-フェニル技またはエチル-フェニル技を扱わし、

R*は1個以下の炭素原子を有するアルキル 状、特にメチル抜またはエチル茲を扱わし、

nは1または2の数を扱わす〕で示されるものであるような触媒系を使用する場合に特に十分な成果をもって実施することができることが初明した。

本発明による方法について詳細には、次のことを述べることができる:

近合法それ自体は、特徴を示す特殊性を配慮しながら実際に全ての関連せる常用の技術的形成において、例えば懸濁近合法としてであれ、殊に乾燥相重合法としてであれ、非連続的、場別的または殊に連続的方法として実施することができる。前述した技術的形成、換君すればチーグラー・ナック触媒系によりα・モノオレフィンを重合させる技術的変法は、刊行物および実地において十分に公知であり、したがってその

ヘキシルマグネシウムおよび殊にブチルオク チルマグネシウムであることができる。

更に、使用すべきガス状塩紫化剤(Ic)は、できるだけ乾燥しており純粋でなければならず;それは、塩素または殊に塩化水素からなる。

助剤として使用される液状の不活性炭化水 素は、通常触媒系もしくはそのチタン成分に 対して有害であることなしにチーグラー-ナッ タ型の触媒系のチタン成分と一緒にされるよ うな種類の炭化水素であることができる。 適 当な炭化水素の例としては、次のものが挙げ られる:ペンタン、ヘキサン。 ンジンおよびシクロヘキサン。

チタン成分(1) を得るために使用すべき アルカノール(II)は、市阪のものであること ができ; それは、有利には比較的高い純度を 有しなければならない。良好に好適なのは、 例えばエタノール、n-プロピル- イソプロ ピル-、n-プチル-、イソプチル-または第三 ブチルアルコールであり;特に野遊なのは、 エタノールである。

チタン成分(1)を得るために同様に使用すべき四塩化チタン(四)は、チーグラー-ナッタ触媒系の際に常用のものでなければならず;場合によっては四塩化チタンとの混合物で使用すべきエチルベンゾールは、できるだけ純粋で乾燥されていなければならない。

また、使用すべき、上記に詳細に定義されたフタル酸誘導体(N)は、市販のものであることができ;それは、有利には高い純度を行していなければならない。本発明の目的に特に十分に好適なのは、フタル酸ジブチルエステルであることが判明したが;別のフタル酸ジアルキルエステルならびにフタル酸無水物およびフタル酸ジクロリドも適当である。

チタン成分(1)を得るために工程(1.4) で使用すべき炭化水素は、同様に常用のもの であることができ;それは、有利には比較的 高い純度を有しなければならない。

ルシランおよびジェトキンジトルイルシラン が挙げられる。

本発明方法によれば、別のC *~ C **- a -モノオレフィンの従属量を有するプロペンの単独 重合体および例えば二元または三元型の共重合体、またプロック共重合体を有利な方法で得る ことができ、この場合コモノマーとして重合させるのに特に好連な a -モノオレフィンは、エテン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1 および n - オクテン-1、n -デセン-1 および n - ドアセン-1 も適当である。

実施例 1

チタン成分(1)の製造

差当たり、

(1.1) 第 1 工程で(1)担体材料を、(1a) 2 0 ~ 4 5 μ m の 粒径、1.7 5 cm²/g の 孔隙 取および 3 2 0 m²/g の 表面 間を 育 しかっ式: S 1 0 m を 育 する 微粒状 生 酸 ゲル、(1b) ブチルーオクチルマグネシウム および(1c) 塩化水素から、

チタン成分を得ることは、簡単でありかつ 当業者には説明を要せずに可能である。工程 (1.1)、(1.2)および(1.3)については、 そのつど生じる関体の単離は有利に吸引適過 することによって行なわれることを専ら述べ ることができる。

(2) 前記式を存するアルミニウム成分(2) としては、関連せる常用の前記式で示されるものがこれに該当し; それは、詳細に論する必要がないような程度に刊行物および実地において十分に知られているものである。 卓越した代表例としては、例えばトリエチルアルミニウムが挙げられる。

(3) 触媒系を完全にするシラン成分(3)は、 殊にトリアルコキシ(アルキル)フェニルシランまたは前記式のジアルコキシジ(アルキル) フェニルシランである。卓越した代表例としては、トリエトキシトルイルシランを挙げる ことができ;さらに、例えばトリエトキシエ チル-フェニルシラン、ジメトキシジトルイ

まず

(1.1.1) 第1の副工程で微粒状珪酸ゲル (1a) およびマグネシウム有機化合物(1b) をn-ヘブタン中で投控することにより絶えず混合しながら室温で一緒にし、その際量的に珪酸ゲル (1a) の珪素 1 0 モル部に対してマグネシウム 有機化合物(1b) 2.5 モル部を使用し、かつ一緒にしたものを 9 0 ℃の範囲内の温度で 1.5 時間保持し、次に

(1.1.2) 第2の副工程でガス状塩素化剤 (1c) を撹拌することにより絶えず混合しながら 10℃の範囲内の温度で第1の副工程で得られたものの中に導入し、その原型的にマグネシウム有機化合物(1b) 1モル部に対して塩煮化剤(1c) 10モル部を使用し、全部を前記範囲内の温度で0.5時間放設し、この場合生じる固体相生成物、すなわち担体材料(1)を液相の分離下に単離するようにして製造し、その上、(1.2) 第2工程で固体相中間生成物を、(1)第

1工程で得られた担体材料、(1)エタノール、

(□)四塩化チタンおよび(N)フタル酸ジ-n-ブ チルエステルから、まず

6 4 69

(1.2.1)第1の副工程で担体材料(I)およびエタノール(I)をn-ヘブタン中で撹拌することにより絶えず混合しながら窓温で一緒にし、その際量的に担体材料(I)のマグネシウム1そル部に対してエタノノール(II)3モル部を使用し、かつ一緒にしたものを80℃の範囲内の温度で1.5時間保持し、引続き

(1.2.2)第2の副工程で四塩化チタン(Ⅲ)を第1の副工程で生じる反応混合物中に撹拌することにより絶えず混合しながら室温で導入し、その際型的に担体材料(I)のマグネシウム1モル部に対して四塩化チタン(Ⅲ)6モル部を使用し、引続きフタル酸-n-ブチルエステルを導入し、その際型的に担体材料(I)のマグネシウム1モル部に対してフテル酸エステル(IV)0.3 0モル部(第1の副工程で得られたもの)を使用し、かつ一緒にしたものを120℃の範囲内の温度に2時間保持し、この場合生じる個体相

エチル 10ミリモル(n-ヘブタン中の1モルの海液の形で)、シラン成分(3)としてのトリエトキシフェニルシラン 1ミリモル(n-ヘブタン中の1モルの溶液の形で)、水楽 5 N L および最後に上記チタン成分(1)100m8(今チタン0.07ミリモル)を30℃で供給する。反応器温度を10分間の内に70℃にもたらし、反応器圧力をこの時間でガス状プロペンを圧縮することにより28パールにもたらす。元来の重合を絶えず提≄しながら70℃およ

び28パールで2時間実施し、その際使用された単盤体は連続的に新しいものに代える。

触媒成分(1)の生産性、ヘブタン可溶性含量(アイソタクチシティに対する尺度として)およびこの場合に得られる低合体の粒度分布は、次の表に群められている。

实施例 2

実施例1の場合と同様に実施するが、シラン 成分(3)として同量のジメトキシジトルイルシ ランを使用する。 の中間生成物を液相の分離下に吸引避過することにより単離し、次に

(1.3) 第3工程で第2工程により得られた固体和の中間生成物を125℃の温度で2時間で塩化チタンを用いて連続的に抽出し、その際質的に第2工程で得られた固体和の中間生成物10重量部に対して四塩化チタン140重量部を使用し、その上生成された固体相中間生成物を違過することにより単離し、最後に

(1.4) 第4工程で第3工程により生成された 固体相の生成物を、n-ヘブタンが実際に四塩 化チタンをもはや吸収しなくなるまでn-ヘブ タンで洗浄し、こうしてチタン成分(1)を得る ようにして実施し:このチタン成分は、チタン 3.5 重量%、マグキシウム 6.0 重量%および 塩素 2 3 重量%を含有する。

瓜合

投拌機を装備した10リットルの容積の期型 オートクレーブにポリプロペン粉末50g、ア ルミニウム成分(2)としてのアルミニウムトリ

こうして得られた頂合結果については、間様 に次の表を参照のこと。

比较試験

チタン成分の製造

欧州特許出願公開第0195497号明細費の実施例1の場合と同様に実施する。

チタン3.6 取型%、マグネンウム1.4 重量 % および塩素 1.6 重量%を含有するチタン成分 が得られる。

Tr A

重合を実施例 1 の場合と同様に行なうが、実施例 1 に記載のチタン成分を用いず、前記チタン成分の同モル量を用いて行なう。

この場合得られた垂合結果についても次の表を参照のこと。

特開昭63-280707(9)

	<u>华</u> 選性 (PP g/键 8)	ヘブタン可容性 含量 (低的)	<0.25	和度分析(m)	如送分布(m) 15-0. 5 0. 5-1	7	×	製品中の 協業会費 (pps)
海龍河	10900	F. 9	-	10.6	10.6 53 30.8 1.5	30.8	1. 5	21
東施例2 13100	13100	2.0	3.6	11.1		49 34.5 1.8	.	17. 5
LECTR	3500	0.7	3.0	29.8		54 12.2 1.0	2.	97

設から認めることができるように、比較試験 からの触媒成分は、本発明による実施例からの 触媒成分の場合よりも本質的に僅かな生産性お よび立体特異性を有する。更に、粒度分布は、 望ましくない大きさの粒子の範囲内に移動して

代理人弁理士 田 代 烝 治

第1頁の続き

包発 明 者 ロルフ、ツオルク

②発 明者 ライナー、アレクサン ダー、ヴエルナー

ギユンター、シユヴア 砂発 明 者

イヤー

ドイツ連邦共和国、6717、ヘスハイム、ゲールハルト・ハ ウプトマン・シュトラーセ、33

ドイツ連邦共和国、6702、バート、デユルクハイム、ザリ ーネンシュトラーセ、143

ドイツ連邦共和国、6701、フリーデルスハイム、フリード リヒ・ピーチュ・シュトラーセ、14